

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 894.239

Classification internationale :



Nouveaux agents de blanchiment, leurs procédés de préparation et applications.  
(Invention : Hisashi SENSU et Masao YAMASHITA.)

Société dite : MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant au Japon.

Demandé le 12 avril 1962, à 14<sup>h</sup> 47<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 28 octobre 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 49 de 1963.)

(5 demandes déposées au Japon au nom de la demanderesse : quatre brevets : le 1<sup>er</sup> le 12 avril 1961, sous le n° 12.580/61; les 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> le 20 juillet 1961, sous les n° 25.650/61, 25.651/61 et 25.652/61; un brevet additionnel le 10 août 1961, sous le n° 28.369/61.)

La présente invention a pour objet de nouveaux agents de blanchiment dits « optiques », leur préparation, ainsi que leurs applications au blanchiment des matières polymérisées.

Les agents de blanchiment objet de l'invention, qui ont la propriété de conférer aux matières textiles ou plastiques formées par des polymères à haut poids moléculaire une apparence de blancheur remarquable, sont caractérisés essentiellement en ce que ce sont de nouveaux dérivés des naphthalimides, définis par la formule générale 1, dans laquelle  $R_1$  désigne un groupe organique sans aucun caractère tinctorial, et  $R_2$  désigne soit un tel groupe, soit un atome d'hydrogène.

Ces nouveaux composés peuvent être économiquement préparés par trois procédés, tous compris dans la présente invention.

Le premier procédé consiste dans la condensation d'un composé défini par la formule 2 dans laquelle X désigne un groupe sulfoné ou un sel d'un tel groupe, un groupe nitré ou un atome d'halogène, et  $R_2$  a la même signification que ci-dessus, en présence d'un agent de condensation, avec un corps défini par la formule suivante, ou un sel d'un tel composé :  $R_1 \cdot OH$   
 $R_1$  ayant la même signification que dans la formule 1.

Le second procédé consiste dans l'éthérification d'un corps défini par la formule 3 ou de l'un de ses sels dans laquelle  $R_2$  a la même signification que dans la formule 1 au moyen d'un agent éthérifiant sans caractère de teinture.

Le troisième procédé consiste dans la condensation d'un corps répondant à la formule 4 ou d'un anhydride de celui-ci,  $R_1$  ayant la même signification que ci-dessus, avec un corps de formule générale  $R_2 \cdot NH_2$

$R_2$  ayant la même signification que ci-dessus.

L'invention comprend également les modes d'application ou d'utilisation des agents de blanchiment perfectionnés selon la formule générale 1, et consistant à adjoindre au moins un tel agent à une matière textile ou plastique organique synthétique de haut poids moléculaire, soit au cours de sa fabrication, soit à un stade ultérieur de sa mise en œuvre, par un procédé tel que mélange, fixation, imprégnation, collage.

Enfin, l'invention comprend à titre de produits industriels nouveaux les articles textiles ou plastiques obtenus conformément à l'alinéa précédent.

Les recherches exécutées par la demanderesse ont montré que les dérivés naphthalimidiques définis par la formule 1 possèdent des propriétés remarquables de blanchiment vis-à-vis des substances mentionnées ci-dessus. En effet, dissous ou dispersés dans un milieu solvant ou dispersif approprié, ou encore appliqués par tout moyen au produit à blanchir, ces corps émettent une fluorescence bleue-violette à la lumière du jour, ou un rayonnement ultraviolet, indiquant une large bande d'absorption dans l'ultraviolet. En outre, ces corps ont en général une bonne stabilité, et une forte affinité vis-à-vis des substances organiques à haut poids moléculaire. Ils sont donc aptes à conférer à ces substances un aspect optique de blancheur intense et durable.

Comme on l'a dit, les agents de blanchiment suivant l'invention répondent à la formule générale 1. Dans cette formule,  $R_1$  qui, comme on l'a dit, peut désigner n'importe quel groupement organique sans caractère de teinture, peut être notamment l'un des groupes suivants :

Un groupe alcoyle à chaîne droite ou ramifiée tel que les groupes méthyle, éthyle, n- ou iso-prop-

pyl, n- ou iso-butyle, n- ou iso-pentyle, n- ou iso-hexyle, n-octyle, 2-éthyle-hexyle, n- ou iso-dodécyle, n- ou iso-tridécyle;

Un groupe alcoyle substitué par un ou plusieurs des groupes suivants : hydroxy, alkoxy, amine primaire, amine secondaire telle qu'une alcoylamine, une amine tertiaire telle qu'une bisalcoylamine, un ammonium quaternaire tel qu'un trialcoyl-ammonium; on peut citer notamment à cet égard les groupes suivants : hydroxyéthyle, hydroxypropyle, hydroxybutyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, éthoxypropyle, propoxypropyle, aminoéthyle, aminopropyle, N,N-diméthyle-aminoéthyle, N,N-diméthylamino-propyle, N-triméthyle-ammonium-éthyle, N-triméthyle-ammonium propyle, N-triéthyle-ammonium-éthyle, N-triéthyle-ammonium propyle;

Un groupe aryle tel que phényle ou naphyle, ou un groupe aryle substitué par l'un au moins des groupes suivants : alcoyle, alkoxy, hydroxy, alkoxy-alcoyle, hydroxyalcoyle, amine, alcoyle-amine secondaire, alcoyle-amine tertiaire, alcoyle-ammonium, nitré ou halogéné;

Un groupe aralcyle tel que benzyle, ou cycloaliphatique tel que cyclohexyle.

R<sub>2</sub> peut, comme on l'a dit, désigner H ou un groupe organique sans caractère tinctorial, tel notamment que l'un quelconque des groupes énumérés ci-dessus à propos de R<sub>1</sub>. R<sub>2</sub> peut, en outre, être un groupe tel que celui répondant à la formule 5.

On va maintenant décrire en plus grand détail chacun des trois procédés de fabrication définis plus haut et spécialement visés par l'invention.

**Procédé 1.** — Condensation d'un corps défini par la formule 2 avec un corps répondant à la formule R<sub>1</sub>-OH ou l'un de ses sels; dans ces deux formules, X désigne un groupe sulfoné ou un de ses sels, un groupe nitré ou un halogène, et R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ont les mêmes significations que plus haut.

Les corps définis par la formule 2 comprennent notamment les suivants : naphthalimides tétrasubstitués et leurs composés N-substitués en position 1 du noyau naphthalénique par un groupe sulfoné, un sulfo-sel tel que le sulfonate de sodium (SO<sub>3</sub>Na) ou de potassium (SO<sub>3</sub>K), un groupe nitré, un halogène tel que chlore ou brome. Les composés N-substitués précités possèdent des substituants qui peuvent être choisis parmi les groupes indiqués pour R<sub>2</sub> plus haut.

Pour les corps de la formule R<sub>1</sub>-OH, on peut citer divers composés organiques sans caractère tinctorial et renfermant un groupe hydroxyle, alcoolique ou phénolique. En effet, R<sub>1</sub> rentrant dans la formule R<sub>1</sub>-OH peut désigner tout radical organique choisi parmi ceux énumérés plus haut à propos de la formule 1. Parmi les composés définis par la formule R<sub>1</sub>-OH, on peut citer notamment : les alcools aliphatiques tels que méthanol, éthanol, n-

et iso-propanol, n- ou iso-butanol, n- ou iso-pentanol, n- ou iso-hexanol, 2-éthylhexanol, n-octanol, alcool n- ou iso-doécylque, alcool n- ou iso-tridécylque. Ces alcools peuvent parfois être remplacés par les alcoolates correspondants, par exemple de sodium ou de potassium. Un composé du groupe alcoyle peut aussi être substitué par un groupe tel qu'hydroxy, alkoxy, amine tertiaire. On peut citer notamment à cet égard : éthylène-glycol, propylène glycol, butylène glycol, 2-éthoxy-éthanol (Cellosolve); éthoxy-propanol, 2'-éthoxy-2-éthoxy-éthanol (Carbitol), N,N-diméthylamino éthanol, N,N-diéthylamino éthanol, N,N-diméthylamino propanol, N,N-diéthylamino propanol. On cite encore les aralcyle-alcools tels que l'alcool benzilique; les composés hydroxy-aromatiques tels que phénols, phénolates, naphols, naphtolates et les mêmes composés substitués dans leur noyau aromatique par un radical alcoyle, alkoxy, hydroxy, nitré, halogène, etc.

La condensation d'un corps selon la formule 2 avec un corps selon la formule R<sub>1</sub>-OH peut être effectuée avec un bon rendement en présence d'un agent de condensation. Comme agents de condensation à cet effet, on peut citer notamment les hydroxydes des métaux alcalins (de sodium et de potassium); on peut citer encore les sels alcalins tels que les carbonates, bicarbonates, phosphates, silicates et acétates des métaux alcalins.

La condensation progresse favorablement si l'on utilise comme diluant un excès du corps R<sub>1</sub>-OH, mais on peut également opérer en présence d'un solvant inerte convenable. La condensation s'opère en général entre les températures de 30 et 200°. Si par exemple on utilise, en tant que composé R<sub>1</sub>-OH, un alcool aliphatique tel que le méthanol, l'éthanol, l'éthylène-glycol, ou le propylène-glycol, il est préférable de laisser la réaction se dérouler à l'ébullition. Il se forme alors le produit recherché, défini par la formule 1. On laisse ce produit précipiter, en général à la température ambiante, puis on sépare le précipité et on le lave. Dans certains cas, on peut acidifier le mélange réactionnel ou, après évaporation du diluant ou du solvant utilisé, on laisse précipiter le produit et on le sépare par filtration. Le produit ainsi obtenu est en général assez pur mais on peut, si on le veut, le soumettre à une purification plus poussée, par exemple par lavage au moyen d'une solution alcaline aqueuse ou par recristallisation du sein d'un solvant.

**Procédé 11.** — Estérification d'un corps selon la formule 3, ou d'un de ses sels par un agent d'estérification sans caractère tinctorial.

Parmi ces composés, on peut citer notamment : les 4-hydroxy-naphthalimides et leurs sels, par exemple de sodium et de potassium, ainsi que leurs dérivés N-substitués. Ces derniers renferment un groupe organique sans caractère tinctorial comme les N-substitués définis pour R<sub>2</sub> dans la formule 1.

Comme agents d'éthérification dans ce procédé, on peut utiliser en premier lieu les esters d'acides forts sans caractère tinctorial tels que les sulfates d'alcoyle, par exemple le sulfate de diméthyle ou de diéthyle. On peut également citer les composés organiques contenant un atome d'halogène actif, dont on peut citer comme exemples préférés les chlorures d'alcoyles, les bromures d'alcoyles, les iodures d'alcoyles. On peut également utiliser les esters des acides aryl-sulfoniques tels que l'ester méthylque ou éthylique de l'acide p-toluène sulfonique. L'éthérification peut être opérée avec un bon rendement en présence de substances alcalines, de préférence les hydroxydes carbonates, bicarbonates, phosphates, silicates et acétates des métaux alcalins. L'éthérification est généralement conduite à une température comprise entre 30 et 200°, dans un milieu qui comprend de préférence un ou plusieurs diluants ou solvants inertes. On obtient ainsi le produit recherché, défini par la formule 1.

**Procédé 3.** — Condensation d'un corps défini par la formule 4, ou d'un aldéhyde d'un tel corps avec un corps défini par la formule  $R_2-NH_2$  où  $R_1$ ,  $R_2$  ont les significations déjà indiquées.

Comme composés définis par la formule 4 et leurs anhydrides, on peut citer notamment les acides et anhydrides naphthaliques substitués en 4, auxquels on a combiné un groupe  $R_1$  par l'intermédiaire de l'oxygène en quatrième position du noyau naphthalénique,  $R_1$  ayant la signification déjà spécifiée.

Comme composés répondant à la formule  $R_2-NH_2$ , on peut citer l'ammoniac et les diverses amines organiques sans caractère tinctorial. Celles-ci comprennent les alcoylamines telles que la méthylamine, l'éthylamine, la n- ou isopropylamine, la n- ou iso-butylamine, la n- ou iso-hexylamine, la n- ou iso-octylamine, la n- ou iso-dodécylamine, et la n- ou isotridécylamine. On cite encore les alcoylamines substituées dans lesquelles le groupe alcoyle peut être substitué par un ou plusieurs groupes tels que hydroxy, alkoxy, amine primaire, amine secondaire telle qu'alcoylamine, et amine tertiaire telle que bisalcoylamine. Parmi ces alcoylamines substituées, on peut citer : éthanolamine, propanolamine, butanolamine, éthylène-diamine, propylène-diamine, N,N-diméthyl-éthylène-diamine, N,N-diméthyl-propylène-diamine, méthoxyéthylamine, éthoxyéthylamine, éthoxypropylamine, etc. Le composé  $R_2-NH_2$  peut encore être une arylamine telle que l'aniline, ou une naphthylamine; ou encore une arylamine substituée, dans laquelle le groupe aryle est substitué par un groupe tel qu'alcoyle, alkoxy, hydroxy, alkoxyalcoyle, hydroxyalcoyle, nitré, amine ou par un halogène. On peut également utiliser une aralkylamine comme la benzylamine, et les amines cycloaliphatiques telles que la cyclohexylamine.

En général, la condensation se produit de façon

très satisfaisante en présence d'eau, d'alcool ou d'un mélange de ces corps, et d'un diluant inerte tel que l'o-dichlorobenzène. Dans certains cas, la réaction peut être effectuée en utilisant un excès du corps  $R_2-NH_2$  comme diluant. La condensation peut se faire à une température comprise entre 10 et 200 °C. Elle conduit aux composés de la formule 1.

Le traitement des matières à haut poids moléculaire par les agents de blanchiment suivant la formule 1 peut se faire par divers procédés tels que fixation, imprégnation, mélange, collage.

C'est ainsi que les matières textiles à base de poly-esters tels que le téréphthalate de polyéthylène peuvent être traitées par des procédés connus pour la teinture de ces matières, dans un milieu dispersif aqueux contenant l'agent de blanchiment objet de l'invention. On prépare un bain en formant une diversion homogène de cet agent dans l'eau, grâce à un agent dispersif et/ou mouillant convenable, et on trempe les matières textiles dans ce bain à une température ne dépassant pas 100°. Dans certains cas, on peut utiliser des procédés de teinture utilisant un support ou véhicule, tel qu'un corps de la série des chlorobenzènes. On peut en outre faire appel aux procédés de teinture à haute température, ou aux « thermosols », employés dans la teinture des textiles à base de polyester. Les textiles aux polyesters ainsi traités émettent à la lumière du jour une fluorescence bleu-violetle ou un rayonnement ultraviolet. On obtient ainsi un effet de blancheur remarquable, neutralisant la teinte jaunâtre de ces matières textiles.

Les agents de blanchiment objet de l'invention peuvent être appliqués à des textiles artificiels ou synthétiques très divers, dont notamment : les textiles polyvinyliques, tels que polyacrylonitrile et chlorure de polyvinyle; les textiles azotés tels que les polyamides; les textiles à base de polyoléfines tels que le polypropylène; ceux à base d'ester cellulosique, comme l'acétate de cellulose.

Ils sont également applicables aux produits tels que fils, feuilles, plaques, tubes, blocs, etc. en diverses résines synthétiques. C'est ainsi qu'en mélangeant ces agents à une résine synthétique, telle que le polystyrène, puis en extrudant le mélange ou en le moulant par injection, on obtient un produit transparent émettant une fluorescence bleu-violetle. Les agents objet de l'invention sont également applicables au traitement de divers produits moulés en résines synthétiques telles que le chlorure de polyvinyle, les polyacrylates, polyesters, polycarbonates, polyuréthane, polyamides, polyoléfines. On obtient dans tous les cas, quoiqu'à un degré légèrement différent suivant le produit, un excellent effet de blanchiment.

Le traitement de tous ces produits à l'aide des agents de blanchiment suivant l'invention peut d'ail-

leurs être exécuté par des procédés différents de ceux mentionnés. On peut par exemple incorporer par mélange l'agent de blanchiment perfectionné pendant la fabrication même du produit textile ou de la résine synthétique, à un stade convenable. On peut également, dans certains cas, enduire la surface des matières moulées d'une solution de l'agent.

On va maintenant décrire en détail quelques modes de réalisation et de mise en œuvre préférés de l'invention dans un but d'illustration mais sans intention limitative. Les proportions sont données en parties poids, sauf indication contraire. Les points de fusion sont des valeurs non corrigées.

*Exemple 1.* — On dissout 30 parties de soude caustique dans 300 parties de méthanol. On ajoute 30 parties du sel de sodium de l'acide N-méthyl-4-naphthalimide sulfonique, et on chauffe à reflux avec agitation pendant dix heures. La réaction achevée, on laisse la solution refroidir. On sépare le précipité par filtration, on le lave au méthanol et on ajoute de l'eau tiède. On obtient ainsi 22,8 parties de N-4-méthyl méthoxy naphthalimide,

$$F = 198,8-199,2^{\circ}\text{C}.$$

Ce produit émet une remarquable fluorescence bleue-violette dans les solvants tels que le méthanol ou l'acide acétique glacial. L'analyse du produit montre une composition très voisine de la théorie, à savoir :

	C	H	N
	%	%	%
Calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .....	69,70	4,59	5,80
Trouvée.....	69,61	4,84	5,73

*Exemple 2.* — On dissout 30 parties de soude caustique dans 300 parties de méthanol et on ajoute 30 parties de N-4-méthyl-bromonaphthalimide; on maintient à reflux pendant dix heures avec agitation. On traite le mélange réactionnel comme dans l'exemple 1, et on obtient 21 parties de N-méthyl-4-méthoxy-naphthalimide d'une qualité analogue à celle obtenue dans l'exemple 1. On obtient un résultat analogue en partant de N-méthyl-4-chloronaphthalimide à la place de N-méthyl-4-bromo-naphthalimide.

*Exemple 3.* — On dissout 30 parties de soude caustique dans 300 parties de méthanol et on ajoute 30 parties de N-méthyl-4-nitro-naphthalimide; on chauffe à reflux pendant dix heures en agitant. On continue comme dans l'exemple 1 et on obtient 24 parties de N-méthyl-4-méthoxy-naphthalimide d'une qualité analogue à celle obtenue dans l'exemple 1.

*Exemple 4.* — On dissout dans 500 parties d'eau 21,1 parties de soude caustique et 50,0 parties de

N-méthyl-4-hydroxy-naphthalimide. On ajoute progressivement à cette solution 55,5 parties de sulfate de diméthyle puis on agite pendant une heure à 30°, et on porte ensuite le mélange à 60° pendant une heure. On laisse ensuite le mélange refroidir et on le filtre; on sépare le précipité qu'on lave avec une solution étendue de carbonate de sodium dans l'eau, puis avec de l'eau, et on sèche; on obtient 15 parties de N-méthyl-4-méthoxy-naphthalimide d'une qualité analogue à celle obtenue dans l'exemple 1. On aboutit aux mêmes résultats en remplaçant la soude par de la potasse ou du carbonate de potassium.

*Exemple 5.* — On dissout dans 500 parties d'eau 42,0 parties de carbonate de sodium et 50,0 parties de N-méthyl-4-hydroxy-naphthalimide. A cette solution, on ajoute progressivement 83,2 parties de sulfate de diméthyle, et on agite pendant une heure à 60°, puis on porte le mélange à 95° pendant quinze minutes. On continue comme dans l'exemple 1, et on obtient 30,0 parties de N-méthoxy-naphthalimide d'une qualité analogue à celle obtenue dans cet exemple.

*Exemple 6.* — On ajoute progressivement, avec agitation, 33,3 parties de sulfate de diméthyle à un mélange composé de 300 parties de méthanol, 16,7 parties de carbonate de sodium, et 30,0 parties de N-méthyl-4-hydroxy-naphthalimide; on chauffe au reflux pendant deux heures. Ensuite, on chasse le méthanol, on ajoute de l'eau, on filtre pour séparer le précipité. On continue comme dans l'exemple 4 et on obtient 9,0 parties de N-méthyl-4-méthoxy-naphthalimide d'une qualité analogue à celle obtenue dans l'exemple 1.

*Exemple 7.* — On ajoute à 50 parties de o-dichlorobenzène, 1,3 partie de carbonate de sodium, 5,0 parties de N-méthyl-4-hydroxy-naphthalimide et 4,5 parties d'ester méthylique de l'acide p-toluène-sulfonique; on chauffe pendant cinq heures à 170°, c'est-à-dire à l'ébullition, la réaction se produit. On chasse l'o-dichlorobenzène par distillation à la vapeur d'eau et on filtre le résidu pour en séparer le précipité. On traite ensuite celui-ci comme dans l'exemple 4 et on obtient 4,6 parties de N-méthyl-1-méthoxy-naphthalimide comme dans l'exemple 1.

*Exemple 8.* — On ajoute 10,0 parties d'anhydride de l'acide 4-méthoxy-naphthalique à 136 parties d'une solution de méthylamine à 10 % dans l'eau, et on laisse le mélange jusqu'au lendemain à la température ambiante, en agitant. On sépare par filtration le précipité qui s'est formé, puis on le lave et on le sèche et on obtient 10,0 parties de N-méthyl-1-méthoxy-naphthalimide d'une qualité analogue à celle obtenue dans l'exemple 1.

*Exemple 9.* — On chauffe à 140° un mélange composé de 114 parties de phénol et 15 parties de potasse caustique pour en chasser l'humidité, et on le laisse refroidir. On y ajoute 50 parties

de N-méthyl-4-bromo-naphtalimide, et on chauffe à 140° pendant sept heures pour permettre à la réaction de se faire. On verse alors le mélange dans une solution aqueuse diluée de soude, on décante le précipité qu'on filtre, lave et sèche; on obtient 52 parties de N-méthyl-4-phénoxy-naphtalimide brute. La recristallisation de ce corps dans l'acide acétique donne une substance pure fondant à 177,5-178,5°. Ce produit, qui émet une remarquable fluorescence bleu-violette dans les solvants, montre la composition suivante :

	C	H	N
	%	%	%
Calculée pour $C_{18}H_{13}NO_2$ .....	75,24	4,32	4,62
Trouvée.....	74,55	4,39	4,48

*Exemple 10.* — On déshydrate à 140° un mélange composé de 123 parties de phénol et 35 parties de potasse caustique et on laisse refroidir. On ajoute 50 parties de N-méthyl-4-nitro-naphtalimide et on chauffe pendant sept heures à 95-100°. On soumet ensuite le mélange réactionnel aux mêmes traitements que dans l'exemple 9 et l'on obtient 58 parties de N-méthyl-4-phénoxy-naphtalimide d'une qualité analogue.

*Exemple 11.* — On dissout 20 parties de soude dans 200 parties de méthanol. On ajoute 20 parties du sel de sodium de l'acide N-phényl-naphtalimide-4-sulfonique, et on chauffe au reflux pendant vingt heures. Puis on ajoute 200 parties d'eau, on filtre le précipité formé, qu'on lave et sèche. On obtient 10 parties de N-phényl-4-méthoxy-naphtalimide,  $F = 244,3-244,8^\circ$ . Ce produit émet dans les solvants une fluorescence bleu-violette remarquable. Sa composition est la suivante :

	C	H	N
	%	%	%
Calculée pour $C_{19}H_{15}NO_2$ .....	75,24	4,32	4,62
Trouvée.....	74,31	4,44	4,58

*Exemple 12.* — On ajoute 30,0 parties du sel de sodium de l'acide N-méthyl-naphtalimide-4-sulfonique à une solution composée de 300 parties de 2-éthoxy-éthanol et 30,0 parties de soude caustique et on chauffe une heure à 80°. On laisse refroidir. On sépare le précipité par filtration, et on le lave et on le sèche; on obtient 16,2 parties de N-méthyl-4-(2'-éthoxy)-éthoxy-naphtalimide,  $F = 124,5-126,0^\circ$ . Ce produit émet dans

les solvants une fluorescence bleu-violette. Sa composition est la suivante :

	C	H	N
	%	%	%
Calculée pour $C_{17}H_{17}NO_4$ .....	68,21	5,73	4,68
Trouvée.....	67,59	5,65	4,52

*Exemple 13.* — On ajoute 50,0 parties du sel de sodium de l'acide N-méthyl-naphtalimide-4-sulfonique à une solution composée de 500 parties d'alcool benzylique et 25,0 parties de soude, et on porte le mélange à 75-85° pendant dix heures. Puis on laisse refroidir et on ajoute 500 parties de méthanol; on filtre le précipité, on le lave au méthanol puis à l'eau et on le sèche. On obtient 37 parties de N-méthyl-4-benzoyloxy-naphtalimide,  $F = 198,8-200,5^\circ$ . Ce produit émet dans les solvants une remarquable fluorescence. Sa composition est :

	C	H	N
	%	%	%
Calculée pour $C_{20}H_{15}NO_3$ .....	75,69	4,76	4,41
Trouvée.....	75,24	4,99	4,39

*Exemple 14.* — On déshydrate par chauffage à 140° un mélange composé de 123 parties de phénol et 35 parties de potasse caustique, puis on le laisse refroidir. On ajoute 30 parties de N-phényl-4-nitro-naphtalimide, et on le porte à 120° pendant douze heures. On verse alors le mélange réactionnel dans une solution aqueuse diluée de soude. On filtre le précipité qui se forme, on le lave et le sèche. On obtient 28 parties de N-phényl-4-phénoxy-naphtalimide,  $F = 271,2-273,8^\circ$ . Par recristallisation dans l'acide acétique, on obtient un produit purifié,  $F = 274,0-275,2^\circ$ . La composition est la suivante :

	C	H	N
	%	%	%
Calculée pour $C_{20}H_{15}NO_3$ .....	78,89	4,14	3,83
Trouvée.....	78,74	4,09	3,88

*Exemple 15.* — On ajoute 31 parties du sel de sodium de l'acide N-méthyl-naphtalimide-4-sulfonique à un mélange composé de 300 parties de dioxane (solvant), 6,8 parties d'éthylène-glycol et

3 parties de soude caustique et on maintient au reflux pendant cinq heures. Puis on laisse refroidir. On filtre le précipité qui se forme, on le lave et on le sèche, et on obtient 10 parties de N-méthyl-4-(2'-hydroxy)-éthoxy-naphtalimide.  $F = 196,8-198,5^\circ$ . Composition :

	C	H	N
	%	%	%
Calculée pour $C_{15}H_{13}NO_3$ .....	66,41	4,83	5,16
Trouvée.....	65,69	4,87	5,15

**Exemple 16.** — On ajoute 30,0 parties du sel de sodium de l'acide N-méthyl-naphtalimide-4-sulfonique à un mélange composé de 300 parties de N,N-diméthylaminoéthanol et 30,0 parties de soude caustique, puis on porte à  $70^\circ$  pendant trois heures. Au bout de ce temps on laisse refroidir. On filtre le précipité formé, on le lave et le sèche. On obtient 21,9 parties de N-méthyl-4-N',N'-diméthylamide-éthoxy-naphtalimide,  $F = 142,8-144,0^\circ$ . Si l'on redissout ce produit dans le toluène, puis qu'on ajoute un agent de méthylation tel que du sulfate de diméthyle ou ester méthylique de l'acide p-toluène-sulfonique, entre  $30$  et  $60^\circ$ , on obtient un corps répondant à la formule 6.

**Exemple 17.** — On dissout dans 300 parties d'eau 33,6 parties de carbonate de sodium et 30,0 parties de N-méthyl-4-hydroxy-naphtalimide. On ajoute lentement 81,4 parties de sulfate de diéthyle et on maintient à  $60^\circ$  pendant 2 heures en agitant, puis à  $95^\circ$  pendant 15 minutes pour permettre à la réaction de se faire. On laisse refroidir, on sépare le précipité formé, on le lave et le sèche. On obtient 15,0 parties de N-méthyl-4-éthoxy-naphtalimide,  $F = 167,5-168$ . Composition :

	C	H	N
	%	%	%
Calculée pour $C_{15}H_{13}NO_3$ .....	70,58	5,13	5,49
Trouvée.....	70,01	5,20	5,36

**Exemple 18.** — On ajoute 56,2 parties d'iode d'éthyle à une solution composée de 300 parties d'eau, 16,1 parties de carbonate de sodium et 30,0 parties de M-méthyl-4-hydroxy-naphtalimide, et on porte au reflux pendant 3 heures. On soumet le produit réactionnel au même traitement que dans l'exemple 17, et on obtient 4,0 parties de N-méthyl-4-éthoxy-naphtalimide, identique à celui de cet exemple.

**Exemple 19.** — On ajoute 21,3 parties d'éthylène-chlorhydrine à une solution composée de 300 parties d'eau, 11,6 parties de carbonate de sodium et 30,0 parties de N-méthyl-4-hydroxy-naphtalimide, et on porte à  $60^\circ$  pendant 2 heures puis à  $95^\circ$  pendant 30 minutes. On acidule le mélange réactionnel par adjonction d'acide chlorhydrique, et on sépare le précipité formé par filtration. On le purifie au moyen d'acide acétique et on obtient 31,0 parties du même produit, la N-méthyl-4-(2'-hydroxy)-éthoxy-naphtalimide, que dans l'exemple 15.

**Exemple 20.** — On ajoute à 100 parties d'aniline 10,0 parties d'anhydride de l'acide 4-méthoxy-naphtalique, et on porte le mélange au reflux pendant 1 heure. On entraîne ensuite le mélange réactionnel à la vapeur pour chasser l'excès d'aniline. On lave le précipité d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'eau, et on le sèche; on obtient 13,0 parties du même produit qu'à l'exemple 11 : N-phényl-4-méthoxy-naphtalimide.

**Exemple 21.** — On ajoute 10,0 parties d'acide 4-méthoxy-naphtalique à 140 parties d'ammoniaque à 10 % et on porte à  $90^\circ$  pendant 1 heure. On sépare par filtration le précipité formé, on le lave et le sèche; on obtient 10,0 parties de 4-méthoxy-naphtalimide;  $F = 307,5-309^\circ$ . Composition :

	C	H	N
	%	%	%
Calculée pour $C_{15}H_{13}NO_3$ .....	68,72	3,99	6,17
Trouvée.....	67,57	4,33	6,20

**Exemples 22 à 29.** — On soumet au traitement décrit dans l'exemple 1 les corps énumérés aux colonnes A et B du tableau ci-après. On obtient les composés indiqués en regard à la colonne C, et qui constituent des agents de blanchiment suivant l'inventum :

(Voir exemples 22 à 29 page suivante)

**Exemples 30 à 37.** — On soumet au traitement de l'exemple 9 les corps énumérés aux colonnes A et B du tableau ci-dessous, et l'on obtient les corps indiqués à la colonne C en regard, et constituant des agents de blanchiment suivant l'invention :

(Voir exemples 30 à 37 page suivante)

**Exemples 38 à 45.** — En soumettant au traitement de l'exemple 11 les corps énumérés aux colonnes A et B du tableau ci-dessous, on obtient les agents de blanchiment indiqués à la colonne C :

(Voir exemples 38 à 45 page 8)

Exemples 22 à 29

	A	B	C
Ex. 22.....	Éthanol	Sel sodique de l'acide N-méthyl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-méthyl-4-éthoxy-naphtalimide.
Ex. 23.....	n-butanol	Sel sodique de l'acide N-méthyl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-méthyl-4-butoxy-naphtalimide.
Ex. 24.....	2-éthyl hexanol	Sel sodique de l'acide N-méthyl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-méthyl-4-(2'-éthyl)-hexyloxy-naphtalimide.
Ex. 25.....	Méthanol	Sel sodique de l'acide N-butyl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-butyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 26.....	Idem	Sel sodique de l'acide N-(2'-hydroxy)-éthyl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-(2'-hydroxy)-éthyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 27.....	Idem	Sel sodique de l'acide N-benzyl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-benzyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 28.....	Idem	Sel sodique de l'acide N-cyclohexyl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-cyclohexyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 29.....	Idem	Sel sodique de l'acide N-(N,N'-diméthylamino)-propyl-4-sulfonique.	N-(N,N'-diméthyl-amino)-propyl-4-méthoxy-naphtalimide.

Exemples 30 à 37

	A	B	C
Ex. 30.....	Phénol	N-butyl-4-chloro-naphtalimide.	N-butyl-4-phénoxy-naphtalimide.
Ex. 31.....	Idem	N-(2'-éthyl)-hexyl-4-chloro-naphtalimide.	N-(2'-éthyl)-hexyl-4-phénoxy-naphtalimide.
Ex. 32.....	Idem	N-(2'-hydroxy)-éthyl-4-chloro-naphtalimide.	N-(2'-hydroxy)-éthyl-4-phénoxy-naphtalimide.
Ex. 33.....	Idem	N-(N,N'-diméthylamino)-propyl-4-chloro-naphtalimide.	N-(N,N'-diméthylamino)-propyl-4-phénoxy-naphtalimide.
Ex. 34.....	Idem	N-benzyl-4-chloro-naphtalimide.	N-benzyl-4-phénoxy-naphtalimide.
Ex. 35.....	P-chloro-phénol	N-méthyl-4-chloro-naphtalimide.	N-méthyl-4-(4'-chloro)-phénoxy-naphtalimide.
Ex. 36.....	P-crésol	N-méthyl-4-chloro-naphtalimide.	N-méthyl-4-(4'-méthyl)-phénoxy-naphtalimide.
Ex. 37.....	2-naphtol	Idem	N-méthyl-4-(2'-naphtyl)-oxy-naphtalimide.

## Exemples 38 à 45

	A	B	C
Ex. 38.....	Méthanol	Sel sodique de l'acide N-(4'-diéthyl-amino)-phényl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-(4'-diéthylamino)-phényl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 39.....	Idem	Sel sodique de l'acide N-(2'-éthyl)-hexyl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-(2'-éthyl)-hexyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 40.....	Idem	Formule 7	Formule 8
Ex. 41.....	Idem	Sel sodique de l'acide naphtalimide-4-sulfonique.	4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 42.....	Idem	Sel sodique de l'acide N-(4'-méthyl)-phényl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-(4'-méthyl)-phényl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 43.....	Idem	Sel sodique de l'acide N-(4'-méthoxy)-phényl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-(4'-méthoxy)-phényl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 44.....	Idem	Sel sodique de l'acide N-(4'-chloro)-phényl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-(4'-chloro)-phényl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 45.....	Idem	Sel sodique de l'acide N-naphtyl-naphtalimide-4-sulfonique.	N-naphtyl-4-méthoxy-naphtalimide.

Exemples 46 à 52. — En faisant réagir par le procédé de l'exemple 17 ou 18 les deux corps indiqués aux colonnes A et B du tableau ci-dessous, on

obtient l'agent de blanchiment perfectionné indiqué en regard dans la colonne C :

	A	B	C
Ex. 46.....	Sulfate de diméthyl	4-hydroxy-naphtalimide.	4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 47.....	Idem	N-butyl-4-hydroxy-naphtalimide.	N-butyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 48.....	Idem	N-(2'-hydroxy)-éthyl-4-hydroxy-naphtalimide.	N-(2'-hydroxy)-éthyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 49.....	Idem	N-benzyl-4-hydroxy-naphtalimide.	N-benzyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 50.....	Idem	N-cyclohexyl-4-hydroxy-naphtalimide.	N-cyclohexyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 51.....	Idem	Formule 9	Formule 10
Ex. 52.....	Bromure de n-butyle	N-méthyl-4-hydroxy-naphtalimide.	N-méthyl-4-butoxy-naphtalimide.



Exemples 53 à 62. — En faisant subir le traitement décrit à l'exemple 8 aux deux corps donnés aux colonnes A et B du tableau ci-dessous, on

obtient l'agent de blanchiment perfectionné indiqué dans la colonne C :

	A	B	C
Ex. 53.....	Acide 4-méthoxy-naphtalique.	<i>n</i> -butylamine	N-butyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 54.....	<i>Idem</i>	2-éthyl-hexylamine	N-(2'-éthyl)-hexyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 55.....	<i>Idem</i>	2-hydroxy-éthylamine	N-(2'-hydroxy)-éthyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 56.....	<i>Idem</i>	Benzylamine	N-benzyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 57.....	<i>Idem</i>	Cyclohexylamine	N-cyclohexyl-4-méthoxy-naphtalimide.
Ex. 58.....	Acide 4-éthoxy-naphtalique.	Méthylamine	N-méthyl-4-éthoxy-naphtalimide.
Ex. 59.....	Acide-4-butoxy-naphtalique.	<i>Idem</i>	N-méthyl-4-butoxy-naphtalimide.
Ex. 60.....	Acide 4-(2'-éthoxy)-éthoxy-naphtalique.	Méthylamine	N-méthyl-4-(2'-éthoxy)-éthoxy-naphtalimide.
Ex. 61.....	Acide 4-benzoyloxy-naphtalique.	<i>Idem</i>	N-méthyl-4-benzoyloxy-naphtalimide.
Ex. 62.....	Acide 4-phénoxy-naphtalique.	<i>Idem</i>	N-méthyl-4-phénoxy-naphtalimide.

Exemple 63. — On mélange une partie de N-méthyl-4-méthoxy-naphtalimide à 2 parties d'un agent dispersif tel qu'un condensat d'acide naphthalène-2-sulfonique avec la formaldéhyde. On pulvérise le mélange pour former une poudre facile à disperser, et on la disperse dans 6 000 parties d'eau. Au bain ainsi préparé on ajoute 30 parties d'un véhicule (chlorobenzène), et on y traite 200 parties d'une matière textile à base de polyester à la température de 98-100° pendant 2 heures. La matière ainsi traitée est soumise à un savonnage dans 2 000 parties d'une solution aqueuse composée de 6 parties d'un agent tensio-actif anionique à 90° pendant 15 minutes; on rince et on sèche. Le produit textile présente un aspect de blancheur remarquable, et d'une grande solidité.

On constate des résultats analogues lorsque l'agent de blanchiment utilisé est celui obtenu par chacun des exemples 9 à 62 ci-dessus.

Exemple 64. — On mélange une partie de N-butyl-4-méthoxy-naphtalimide à 2 parties d'un agent dispersif constitué par un condensat d'acide 2-naphtol-6-sulfonique, de crésol et de formaldéhyde. On

pulvérise le mélange et on disperse la poudre dans 6 000 parties d'eau. Dans le bain ainsi préparé on plonge 200 parties de matière textile à base de polyester qu'on traite 1,5 heure à 120°. Le produit textile ainsi traité est soumis au savonnage, rinçage et séchage comme dans l'exemple 63. Il prend une blancheur remarquable.

Les mêmes résultats sont obtenus avec chacun des agents de blanchiment obtenus selon les exemples 1 à 62.

Exemple 65. — On disperse dans 6 000 parties d'eau 1 partie de N-méthyl-4-méthoxy-naphtalimide, pour préparer un bain de traitement comme dans l'exemple 64. On y plonge 200 parties d'un produit textile à l'acétate de cellulose et on porte le bain à 85° pendant 1 heure. Puis on savonne le produit traité à 50°, on le rince et le sèche. Il a pris une blancheur remarquable.

Dans cet exemple, on peut remplacer le produit à l'acétate de cellulose par une matière textile à la polyacrylonitrile, qu'on traite de même mais à 100°, avec des résultats comparables. Ces produits textiles peuvent également être blanchis par traitement à

l'aide des agents obtenus selon n'importe lequel des exemples 9 à 62.

*Exemple 66.* — On disperse dans 15 000 parties d'eau un mélange composé de 2 parties de N-méthyl-4-méthoxy-naphtalimide et 2 parties d'agent dispersif. On plonge dans ce bain 500 parties de matière textile à base de polypropylène et on chauffe à 98-100° pendant une heure; on savonne, rince et sèche. La blancheur obtenue est remarquable.

*Exemple 67.* — On dissout 2 parties du corps défini par la formule 11 dans 3 000 parties d'une solution aqueuse contenant 0,5 parties d'acide acétique et 1,0 partie d'acétate de sodium. Dans le bain ainsi préparé on plonge 100 parties de matière textile à la polyacrylonitrile; on chauffe à 100° environ pendant 1,5 heure; après savonnage, rinçage et séchage, on constate une blancheur remarquable. On obtient le même résultat en remplaçant l'agent de blanchiment ci-dessus par celui de la formule 12.

*Exemple 68.* — On malaxe à 200-240° un mélange composé de 2 parties de N-phényl-4-méthoxy-naphtalimide et 1 000 parties de résine polystyrène granulée; puis on moule le mélange en une plaque à 220-260°, par injection. La plaque moulée obtenue, transparente, émet une belle fluorescence bleu-violette.

En ajoutant pendant le malaxage ci-dessus de 20 à 50 parties de bioxyde de titane, on obtient de même une plaque d'une blancheur éclatante. On arrive aux mêmes résultats en utilisant les agents de blanchiment obtenus aux exemples 1 à 62. Le même effet de blanchiment peut être communiqué aux résines de chlorure de polyvinyle, de polyamides, de polyesters, et de polycarbonates, qui peuvent toutes remplacer la résine de polystyrène de cet exemple.

#### RÉSUMÉ

1° Agent de blanchiment « optique », constitué par un dérivé de la naphtalimide défini par la formule 1, dans laquelle  $R_1$  désigne un radical orga-

nique n'ayant aucun caractère tinctorial, et  $R_2$  peut désigner soit le même radical, soit un atome d'hydrogène;

2° Mode de réalisation de l'agent spécifié sous 1° selon lequel  $R_1$  désigne notamment un groupement alcoyl, aryl, aralcoyl, cycloalcoyl, substitué ou non, et  $R_2$  désigne soit l'un de ces groupements, soit H,  $R_1$  et  $R_2$  pouvant être identiques ou différents;

3° Procédé de préparation des agents de blanchiment spécifiés sous 1° ou 2° comportant la condensation, en présence d'un agent de condensation, d'un corps répondant à la formule 2 avec un corps de formule  $R_1OH$  ou un sel d'un tel corps,  $R_1$  et  $R_2$  ayant les significations définies sous 1° ou 2° et X pouvant désigner un groupe sulfoné, un sel d'un tel groupe, un groupe nitré ou un halogène;

4° Autre procédé de préparation des agents de blanchiment spécifiés sous 1° ou 2° comportant l'éthérification d'un corps répondant à la formule 3,  $R_2$  ayant la signification déjà indiquée par un agent d'éthérification n'ayant aucun caractère tinctorial;

5° Autre procédé de préparation des agents de blanchiment spécifiés sous 1° ou 2° comportant la condensation d'un corps répondant à la formule 4 ou d'un anhydride d'un tel corps, avec un corps de formule  $R_2NH_2$ ,  $R_1$  et  $R_2$  ayant les significations déjà définies;

6° Procédé destiné à conférer une blancheur de caractère « optique » à une matière organique de haut poids moléculaire, telle que résine ou autre polymère synthétique, sous forme textile, filée, moulée ou autre, ce procédé consistant soit à traiter cette matière par un agent tel que spécifié sous 1° ou 2°, notamment en milieu aqueux, soit à y incorporer un tel composé au cours d'une phase quelconque de sa préparation ou de sa mise en forme, par mélange, fixation, collage ou autrement.

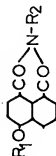
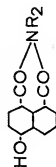
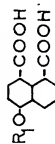
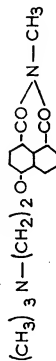
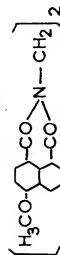
Société dite :

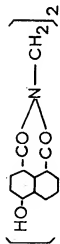
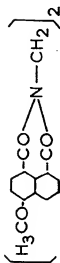
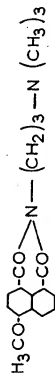
MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

Cabinet

D. MALÉMONT, J. COUVAT-DESVERGÈRES & R. CHACCHARD

formule 1formule 2formule 3formule 4formule 5formule 6formule 7formule 8

formule 9formule 10formule 11formule 12